

⑩日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭52—153987

⑫Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和52年(1977)12月21日  
C 07 F 9/65 16 E 48 7431—44  
C 08 K 5/50 CAE 95 A 0 6811—25  
C 08 L 101/00 25(1) A 261.4 7438—48 発明の数 11  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮着火遅延性重合体組成物

クステイーンズ・ストリート21  
5

⑯特 願 昭52—69522

⑯出 願 人 イー・アイ・デュ・ボン・ドウ  
・ヌムール・アンド・カンパニ  
ー

⑰出 願 昭52(1977)6月14日

優先権主張 ⑱1976年6月15日⑲アメリカ国  
⑳696278

アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケット・ス  
トリート1007

㉑発 明 者 ランドルフ・ジョセフ・ガツシ  
ユ  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・ウエスト・シツ

㉒代 理 人 弁理士 松井政広 外2名

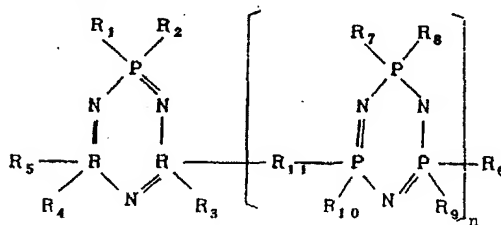
明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

着火遅延性重合体組成物

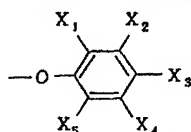
2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. 一般式



で表わされ、式中、

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのが式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、酸素または塩素で  
ある基であり、

$R_{11}$  はビスフェノールA、レゾルシノール、ヒ

ドロキノン、ビスフェノールSおよびp,p'-  
ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基で  
あり、

n は1以上の整数である

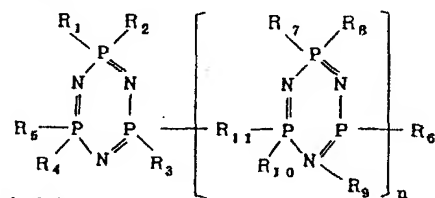
化合物。

2. 特許請求の範囲第1項の化合物であつて、

$X_1, X_2, X_4$  および  $X_5$  が水素であり、 $X_3$  が臭  
素または塩素である化合物。

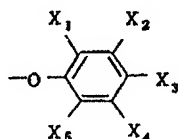
3. 特許請求の範囲第2項の化合物であつて、 $X_3$   
が酸素である化合物。

4. 一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのが式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、酸素または塩素である基であり、

$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および *p,p'*-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、 $n$  は 1 以上の整数である

化合物の着火遅延剤の有効量と重合体からなる着火遅延性重合体組成物。

5. 特許請求の範囲第 4 項の着火遅延性重合体組成物であつて、ポリマーがポリエステル、ポリアミド、ABS、アクリル、メタクリルおよびポリオレフィンからなる群から選ばれる着火遅延性重合体組成物。

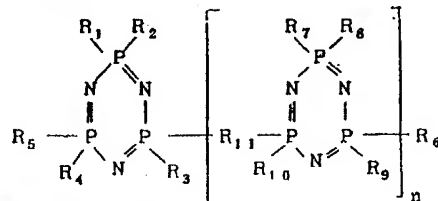
6. 特許請求の範囲第 2 項の着火遅延性重合体組成物であつて、着火遅延性化合物において、 $R_1 \sim R_{10}$  が同一である着火遅延性組成物。

化合物の着火遅延剤の有効量からなる着火遅延性重合体組成物。

8. 着火遅延性重合体組成物であつて、

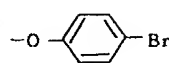
(a) ポリエステル、ポリアミド、ABS、アクリルおよびポリオレフィンからなる群から選ばれるポリマー；および

(b) 一般式



で表わされ、式中

$R_1$  から  $R_{10}$  は式



で表わされ、

$R_{11}$  はビスフェノール A である

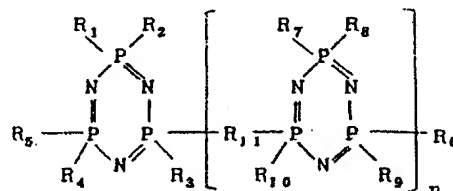
化合物の着火遅延剤の有効量からなる着火遅延性重合体組成物。

特開 昭52-153987 (2)

7. 着火遅延性重合体組成物であつて、

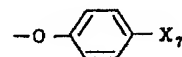
(a) ポリエステル、ポリアミド、ABS、アクリル、メタクリルおよびポリオレフィンからなる群から選ばれるポリマー；および

(b) 一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式

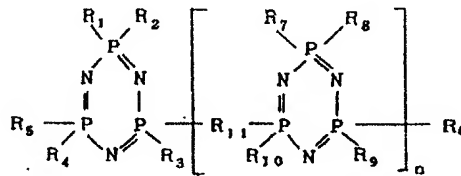


で表わされ、 $X_7$  は塩素あるいは酸素からなる群から選ばれ、

$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および *p,p'*-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

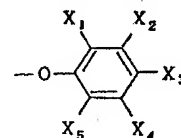
$n$  は 1 以上の整数である

9. ポリエステル 75 ないし 97 重量% および一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、酸素または塩素である基であり

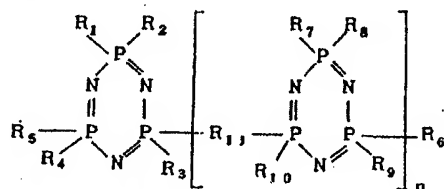
$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および *p,p'*-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

$n$  は 1 以上の整数である

ホスファゼン 3 ないし 25 重量% からなる着火遅

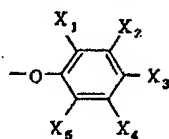
延性重合体組成物。

10. ポリオレフィン70ないし90重量%および一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式



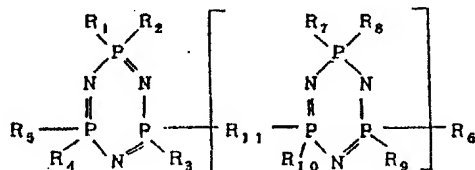
で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、臭素または塩素である基であり、

$R_{11}$  はビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールSおよびp,p'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

ドキシビフェニルから誘導される結合基であり、  
 $n$  は1以上の整数である

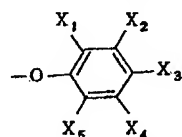
ホスファゼン0.5ないし12重量%からなる着火遅延性重合体組成物。

12. ABS 70ないし95重量%および一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、臭素または塩素である基であり、

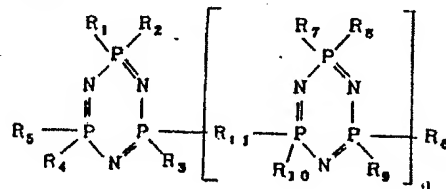
$R_{11}$  はビスフェノールA、レゾルシノール、

特開 昭52-153987 (3)

$n$  は1以上の整数である

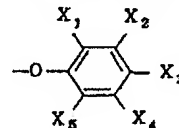
ホスファゼン1ないし30重量%からなる着火遅延性重合体組成物。

11. ポリアミド88ないし99.5重量%および一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、臭素または塩素である基であり、

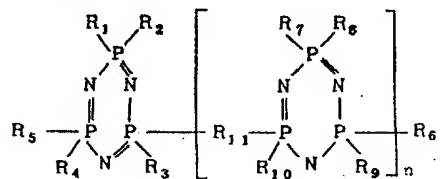
$R_{11}$  はビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールSおよびp,p'-ジヒ

ドロキノン、ビスフェノールSおよびp,p'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

$n$  は1以上の整数である

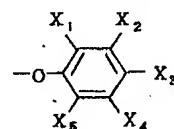
オリゴマー5ないし30重量%からなる着火遅延性重合体組成物。

13. アクリル65ないし95重量%および一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、臭素または塩素で

ある基であり、

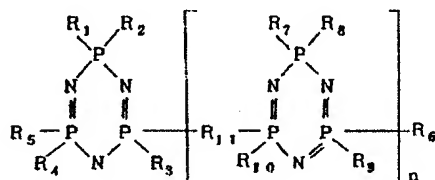
$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および p,p'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

$n$  は 1 以上の整数である

オリゴマー 5 ないし 5 重量部からなる着火遅延性重合体組成物。

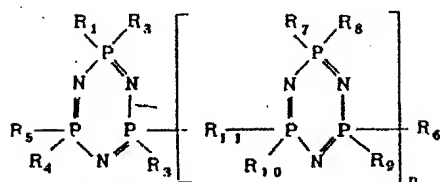
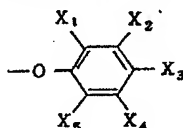
14. モダクリル 85 ないし 95 重量部および

一般式



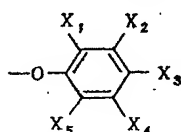
で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのものは式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのものは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、酸素または塩素である基であり、

$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および p,p'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

$n$  は 1 以上の整数である

化合物の着火遅延剤有効量をポリマーに混合することからなる重合体のはだかの炭にさらした時の着火感受性を減少させる方法。

特開 昭 52-153987 (4)

で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、酸素または塩素である基であり、

$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および p,p'-ジヒドロキシビフェニルから誘導される結合基であり、

$n$  は 1 以上の整数である

オリゴマー 5 ないし 5 重量部からなる着火遅延性重合体組成物。

15. 特許請求の範囲第 9 項の組成物からつくられる繊維。

16. 特許請求の範囲第 10 項の組成物からつくられる繊維。

17. 特許請求の範囲第 11 項の組成物からつくられる繊維。

18. 特許請求の範囲第 12 項の組成物からつくられる繊維。

19. 特許請求の範囲第 13 項の組成物からつくられる繊維。

20. 一般式

### 3. (発明の詳細な説明)

高分子化学の発見によつて布はくフィルム工業に革命が起つた。多くの有益な人造組成物が一般に人間生活の質を改善するために開発されたけれども、改良された性質を有する高分子組成物の探査は断続的になされている。高分子製品、特に繊維、フィルム、布はくおよび成形製品は過熱されたりあるいははだかの炭と接触した場合、着火遅延剤を付与することによつて改良できるということが長い間認められてきた。重合体の処理技術はそのような製品の引火性を減らす試みに関するものがおびただしい。

物品を被覆するような問題解決法、すなわち、重合中に着火遅延性の化合物を添加すること、あるいは重合後に重合体に遅延剤を混合することが試みられ、それ相当に成功している。多分ポリマーの繊維、フィルム、および、布はくのような製品を処理する最もありふれた問題解決法は物品を燃焼に耐えるようにする物質で物品を被覆することである。そのような被覆はしばしば物品の可使

用寿命中にこすりとられたり、あるいは洗い去られたりしてはげ落ちてしまう。

着火遅延性を物品自身に混合することは将来はもつとも有望であると思われる。しかしながら、この問題解決は着火遅延性添加剤の結果として完成品の重合体の性質に好ましくない変化が生ずるためにしばしば不成功に終わった。着火遅延剤が混合された重合体の引っ張り強さあるいは色のような物理的性質は、不利な影響を受けるかもしれないということが認められている。場合によつては、着火遅延剤と重合体の共存性は処理条件によつて影響を受けるかもしれない。例えば、繊維の普通の熱処理あるいは染色によつて着火遅延剤が重合体の表面に移動し、そのために処理された繊維の商業上の受容性が減る。更に重合体中にある種の着火遅延性組成物が存在すると、紡糸したり重合体を便利な型に成形するために用いた装置を腐食したりあるいは不利な影響を及ぼすかもしれない。

置換されたフェノキシシクロトリホスファゼ

ある基であり、

$R_{11}$  はビスフェノール A、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノール S および  $p, p'$ -ジヒドロキシビスフェニルから誘導される結合基であり、 $n$  は 1 以上の整数である化合物に関するものである。

また本発明はポリエステル、ポリアミド、ポリカプロラクタム、アクリル、ポリオレフィン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリウレタンおよび酸化ポリフェニレンからなる群から選ばれたポリマーに混合される上記の化合物に関するものである。

本発明は改良された着火遅延性を有する重合体組成物を提供するものである。

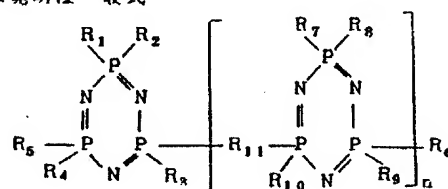
本明細書において、着火遅延はオリゴマーの混合されないポリマーと比較したとき置換されたフェノキシシクロトリホスファゼンと芳香族ジオールとのオリゴマー（今後単にオリゴマーと呼ぶ）を含む重合体組成物が炎の中で灼熱されついで引きだされた時の燃焼が弱められる傾向を記述する

特開昭52-153987(5)

ンと芳香族ジオールとのオリゴマーは重合体組成物に混合された場合、重合体組成物の有益な性質に重大な逆効果を与えることなしにそのような重合体組成物を着火遅延剤にすることが現在見い出されている。

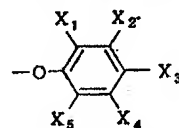
高分子シクロトリホスファゼンは米国特許第 3,711,542 号に記載されている。

本発明は一般式



で表わされ、式中

$R_1 \sim R_{10}$  のおのものは式



で表わされ、 $X_1 \sim X_5$  が水素、臭素または塩素で

ために用いられている。

本発明は式 I のオリゴマーの着火遅延剤の有効量を含む重合体組成物に関するものである。上述のように、本発明の目的に対してオリゴマーの着火遅延性有効量は、重合体と組合せた場合に重合体を炎にさらした時の燃える傾向を弱めるシクロトリホスファゼンオリゴマーの量である。一般に、重量で 1~30% のオリゴマーを重合体と組合せた場合、重合体組成物に着火遅延性を与えるであろう。実際に用いられるオリゴマーの量は組成物の重合体成分および組成物が用いられるであろう最終用途によつてきまる。ポリエステル組成物には重量で 3~25% のオリゴマーが有効であり、ポリオレフィン組成物には、重量で 1~30% のオリゴマーが有効であり、ポリアミド組成物には重量で 0.5~12% のオリゴマーが有効であり、ABS 組成物には重量で 5~30% のオリゴマーが有効であり、アクリル組成物には重量で 5~35% のオリゴマーが有効であり、メダクリル組成物には重量で 5~15% のオリゴマーが有効

であることがわかるであろう。

本発明の組成物のオリゴマー成分は一般に室温ではガラス状の固体で、無色、無臭かつ無毒である。更に、本発明のオリゴマーはポリマーの繊維、フィルム、および布はくの製造に用いられる普通の処理条件下では熱的に安定である。本明細書の目的のために、熱的安定とは繊維を紡糸したり；フィルムを押し出したり；あるいは布はくを織ったり染色したりするのに用いられる重合体の溶解物あるいは溶液をつくるような、普通の重合体の加工法下ではオリゴマーが劣化しないということの意味する。特許請求した組成物のオリゴマー成分は不揮発性で、光に安定でしかも使用するのに経済的である。

本発明の組成物は耐久性がある。例えば、処理した繊維を布はくに織った場合、少くとも50回洗濯しても布はくは着火遅延性を保持し、紫外光線にさらしても退色しない。更に有利な点は、着火遅延剤は重合体の通常の工程で混合され、重合化学上の変化がなく、また重合体組成物の後処

特開 昭52-153987 (6)

理も必要としない。

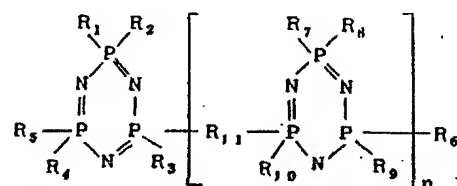
オリゴマーを含む本発明の重合体組成物の顕著な特性は加熱処理および/または染色処理を受けた後でさえ、組成物はもとのまゝであるということである。オリゴマーは組成物の全体に完全に分散状態を保持し、ポリエチレンのような重合体表面への移動は見られず、そのために、本発明の重合体組成物は、未処理のありふれたポリマーの繊維等の加工法において現在用いられている最もきびしい処理にもよく耐えることができる。

この表面への移動をここに「しみ出し (blooming)」と称する。このしみ出しの間隔は、上記の着火遅延剤が分散しているポリエステルポリマーに、十分に適合しない着火遅延性化合物を含むポリエステル化合物に見られる。このしみ出しの理由は十分にはわかっていないが、大部分の最終用途において、この影響は好ましくない。

本発明の組成物の重合体成分はポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のようなポリエステル、ヘキサメチレンジアミンと

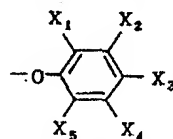
アジピン酸とから製造されるポリアミド（ナイロン6.6と呼ばれている）、ポリカプロラクタム（ナイロン6と呼ばれている）、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンおよびドデカンアジピン酸等のようなポリアミド；アクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンのターポリマー（ABSと呼ばれている）；ポリアクリロニトリルのようなアクリル類；ハロゲン化ビニルあるいはハロゲン化ビニリデンと共重合したアクリロニトリルのようなモダクリル類；ポリエチレンあるいはポリプロピレンのようなポリオレフィン；ポリカーボネート；エポキシ樹脂；ポリウレタンおよびポリフエニレンオキシドからなっている。

上述したように本発明の組成物の着火遅延性成分は一般式



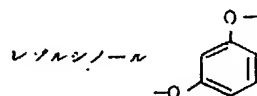
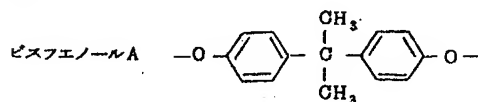
で表わされ、式中

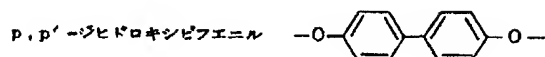
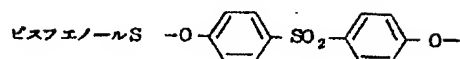
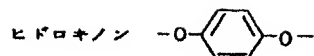
$R_1 \sim R_{10}$  のおのおのが式



で表わされる化合物である。

上述したように結合基は次に述べるものから誘導される。

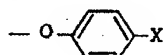




前述したようにnは1以上でくりかえし単位の数を示す。ここに表示されたnはくりかえし単位の平均数を表わし一般に1以上で10以下の整数であることがわかるであろう。

$R_1 \sim R_{10}$  は本発明のいかなる与えられた化合物においても同一かあるいは異なっていることがわかるであろう。

本発明の化合物の中で、 $R_1 \sim R_{10}$  は

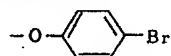


で、Xは臭素、 $R_{11}$  はビスフェノールAが、前述の一般式の化合物のさまざまなポリマー系との共

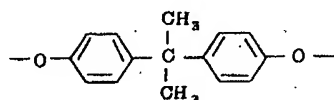
溶液を室温まで冷却し、5%のKOH水溶液400mlで処理する。トルエン相をカーボンブラック20gで処理し、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥させ、戸過して溶媒を除くと、120℃で12時間真空乾燥させた時、かたい固体になる油状黄褐色の生成物が得られる。収量は190gで融点は39-42℃である。

この生成物を同定するために、特性を調べるいくつかの方法を用いて、各々のオリゴマー中で相互に結合した三燐体のホスファゼンの平均数、nを決定する。

元素分析はすべてのP-C6位置が反応したことを確認するために用いられる。更にC、H、PおよびBrの結果の比較は、 $R_1 \sim R_{10}$  が式



で表わされ、 $R_{11}$  が式



特開 昭52-153987 (7)

存性および製造の容易さのために好ましい。

本発明の組成物の着火遅延性のオリゴマーは光および普通の加工条件に対しては安定である。

本発明のオリゴマーは以下に記載するようにヘキサクロシクロトリホスファゼンと置換されたフェノールあるいはフェノール類を適当なジオールと反応させることによつて製造される。

#### 実施例 1

Dean-Starkトラップと凝縮器とをつけた3口の3Lの丸底フラスコの中でp-プロモフェノール0.80モルをトルエン1Lに溶かし、KOH 0.80モルで処理する。その溶液を2時間還流し、生じた水をDean-Starkトラップを通して除く。室温迄冷却し、ヘキサクロシクロトリホスファゼン0.27モルを加え、生じた混合物を3時間還流する。その混合物を室温迄冷却し、ビスフェノールA 0.27モルとKOH 0.54モルとを加え、次いで再び還流を更に6時間続ける。冷却された溶液にp-プロモフェノール0.54モルとKOH 0.54モルとを加え、混合物を再び6時間還流しその後

で表わされる置換基である以下に示された実施例1のnを決定するために用いることができる。

第 1 表

	C	H	N	P	Br	Cl	分子重
$\text{N}_3\text{P}_2(\text{O—C}_6\text{H}_3(\text{Br})\text{—O})_n$	37.05	2.07	3.60	7.96	4.108	0.00	1167
n=1	40.65	2.46	3.79	8.29	3.600	0.00	2226
n=2	41.68	3.19	3.84	8.48	3.405	0.00	4345
n=∞	44.64	2.88	4.00	8.86	3.046	0.00	1049 <sub>n</sub>
実施例1の生成物	41.85	2.25	4.00	8.79	3.452	<0.3	

n=2の計算値は上述の補間によれば実施例1のオリゴマーに対する値と一致している。

実施例1の生成物の分子重はトルエン中で沸点上昇法で測定すると3600である。

実施例1のようにビスフェノールAが本発明のオリゴマーを製造する際用いられるジオールである場合にはnの値を決定する別の方法はプロトン核磁気共鳴(nmr)分光分析である。ビスフェノールAの使用は脂肪族プロトン分子を導入し、nの値は芳香族プロトンの脂肪族プロトンに対する

積分値の比によつて決定することができる。第2表にこの比の理論値が実施例1の生成物に対するさまざまなnの値について示されている。

第2表

n	p-ブロムフェ ノールの数	ビスフェ ノール-Aの数	芳香族の Hの数	脂肪族の Hの数	(芳香族のH: 脂肪族H)比
0	6	0	24	0	$\infty$
1	10	1	48	6	8
2	14	2	72	12	6
$\infty$	$4n$	$1n$	$24n$	$6n$	4

実施例1の生成物のnmrスペクトルは7.5という比を示している。高磁場側の単一線が2.2に切りビスフェノールAのメチル基によるものである。低磁場側の多重線はp-ブロムフェノールとビスフェノールAとの芳香族プロトンを反映している。7.5という比の値は1~2という平均のnと一致し、かつ他の測定とも一致している。

上に示したように、行われたすべての測定は平均値の形を反映している。また、現実のオリゴマーは、実際には分析された時に1以上のnの値を与えるオ

1.06モルとKOH粒(85%KOH)1.06モルとを加え、溶液を6時間置流し、室温まで冷却して戸過する。戸液を5%KOH水溶液で洗浄し、トルエン層を分離し、 $MgSO_4$ (無水)25グラムとカーボンブラック20グラムとで処理して戸過すると、透明な淡茶色の溶液が得られる。この淡茶色の溶液からトルエンを除いて油分を残し120℃で真空乾燥させる。生成物は、ポリテトラキスパラブロモフェノキシ-ビスフェノール-A-シクロトリホスファゼンであつて、融点は70-73℃の範囲にあり、 $n=1\sim10$ である。

生成物の同定は実施例1で述べた方法によつて以下のデータに基づいている：

C 41.68 N 3.75 Br 34.80

H 2.75 P 8.41  $Cl < 0.3$

芳香族プロトンと脂肪族プロトンのnmr比は4.86である。

トルエン中での沸点上昇法による分子量は3950である。

特開昭52-153987(8)

オリゴマーの混合物であるということも考えられる。この仮定を確証するために実施例1の生成物についてゲル浸透クロマトグラフィーを行い、 $n=1\sim10$ の時は、ほとんどの場合オリゴマーの混合物であることがわかつた。それ故、別のオリゴマーと同様にそのような混合物が本発明の範囲内に含まれていることが理解できるであろう。

#### 実施例 2

Dean-Starkトラップ、二個の凝縮器および上部攪拌機をつけた5Lの三口底フラスコ中で、p-ブロムフェノール1.6モルとヘキサクロトリホスファゼン0.53モルをトルエン2Lに溶かす、それからKOH粒(85%KOH)1.6モルを加え、混合物を室温で30分間攪拌し、置流するまで加熱し、3時間置流する。混合物を室温まで冷却し、ビスフェノールA0.53モルを加え、ふきこぼれないように注意しながらKOH粒(85%KOH)1.06モルを加える。この溶液を、ふきこぼれないように注意しながら置流させ、24時間置流後、冷却する。更にp-ブロモフェノール

#### 実施例 3-11

p-ブロモフェノールおよびビスフェノールAの代りに、それぞれ表に示してあるフェノールおよびジオールを用いることを除いては、大体において、実施例2の方法に従つた。製造中の種々の段階における比は示したような生成物を得るために変化する場合もあるが、最終的なモル比は実施例2と同様である。M.W.値はトルエン中での沸点上昇法によつて得られた生成物の分子量を示している。



実施例	フェノール	ジオール	生成物の分子 重 (M.W.)	沸 点
3	p-プロモフェノール	o,o'-ジヒドロ キシビフェニル	1280	93-97°C
4	フェノール	ビスフェノールA	-	-
5	p-プロモフェノール	ビスフェノールS	1265	<室温
6	p-プロモフェノール	4,4'-ジヒドロキ シ-ビフェニル	1268	<室温
7	フェノール	ビスフェノールA	2200	≒ 室温
8	フェノール	テトラプロモ-ビ スフェノールA	740	室温
9	p-プロモフェノール	ヒドロキノン	-	室温
10	p-プロモフェノール	レゾルシン	-	室温
11	p-クロロフェノール	ビスフェノールA	-	室温

#### 着火遅延性試験

##### 水平燃焼試験

##### 試験フィルムの製造

本発明の組成物は重合体の粉末と置換フェノキシ-シクロトリホスファゼンオリゴマーとを十分

ズ (Squeega) 板をその上におく。このサンドウィッチを圧力をかけずに辛うじて閉じられる圧縮機 (プレス) の中に入れた。

このサンドウィッチを型の両方の板が280°Cを示すまで熱した。30秒後、型をはずし、30秒間約500ポンド(225.8kg)の圧力下でしめた。圧力を下げると同時にサンドウィッチを取り出し直ちに氷水の中に入れ、フィルムを冷却し、詰め金からフィルムをはがし、50°Cで乾燥し、使用するまでデシケーター中に保存した。

##### 試験方法

以下の試験方法は前述のようにして製造したさまざまなフィルムについて燃焼速度と燃焼距離を比較することによって行つた：圧縮成形した四角形の物から1寸×3寸のフィルムを切り取り1寸×3寸の面積が算出するようにU-型クランプにとりつけた。両側部が抑えられているのに対しフィルムの両端部は露出された。一定の上昇気流が確保されるように配置された燃焼室においてクランプは水平に取りつけられた。

特開 昭52-153987 (9)

に混合し、この混合物を支持体としてガラス繊維布はくとともに8ミル(2.032×10<sup>-2</sup>cm)フィルムに溶融圧縮法によつて製造する。このガラス繊維布はくはBurlington Glass Fabrics Co.の#1562で厚さは0.005インチ(127×10<sup>-2</sup>cm)である。

溶融圧縮法は次のようにして行われた：3インチ(7.62cm)平方のフィルムは「サンドウィッチ」法を用いて製造された。厚さ0.002インチ(0.0508mm)で6インチ(15.24cm)平方の銅の詰め金に適當な穴をあけた。4インチ(10.16cm)平方のアルミニウム板を圧縮機に合うように切られたスクイズ (Squeeze) 板においた。(透明フィルムをはずすのを容易にするためにこのアルミニウム板をDow Corning R-671 樹脂で前処理し、風乾して1時間250°Cに加熱し、30分間300°Cに加熱した。) ガラス繊維布はくを詰め金をアルミニウム板上におき、乾燥させたポリマーとオリゴマーの混合物1.8gを穴の中に広げた。別のアルミニウム板とスクイ

フィルムサンプルをマッチで着火させた。1/2-インチ(1.27cm)マーク(サンプルホルダーによつて示されたように)において、ストップウォッチを始動させる。燃焼速度は試料の放煙から0.5インチ(1.27cm)の点から試料の端まである端から0.5インチ(1.27cm)の点まで炎が進むのに必要な時間にもとづいている。一般に炎の前線は、滑らかに進む。

第3表において、最初の欄にはヘキサクロロシクロトリホスファゼンと反応したフェノールおよびジオールを基準にして試験化合物が記載されている。「対照」の表示は試験化合物を含まないポリマーだけを燃焼させたことを意味している。二番目の欄には、ローディングパーセント、即ち、 $W/W$ に基づくポリマーに溶融圧縮された試験化合物の量が記されている。三番目の欄の「燃焼速度」は燃える速さを1分間当りのインチ数で示している。

表 3 表

試験化合物	ローディング率 W/W	燃焼速度 in/分 (cm/分)
対 照	--	3.16 (8.03)
実施例 1-2 の混合物	10	2.00 (5.08)
実施例 2	10	1.64 (4.17)
実施例 9	10	2.34 (5.94)
実施例 10	10	1.90 (4.83)
実施例 11	10	2.08 (5.23)

## PF-3-71 試験

6.0%と9.5%のローディングにおけるテトラキスパラブロモフェノキシビスフェノール A とシクロトリホスファゼンとの共重合体を含むダクロン<sup>®</sup>系でかく密に織られた繊維 (6.6 oz/yd<sup>2</sup>) を子供用ねまきの可燃性基準 (DOC-PF-3-71) にしたがって試験する。

炭化長さが14.6 cm ± 8.1 cm から 6.9 cm ± 1.5 cm に減り、またダクロンの  $\frac{1}{18}$  全長燃焼に比べて 9 cm を越える炭化長さは測定されなかった。平均燃焼時間は未処理の繊維に対する 2.2.3 秒からテ

を 14.0℃、17.0℃および 20.0℃で 15 分間熱処理する。熱処理しない対照と各々のテスト糸を典型的な染色雰囲気条件下で 2.0% (wet) 安息香酸ブチルで 10.0℃で 9.0 分間模擬 (mock) 染色した。

あらゆる表面着火遅延剤を除去するために、熱処理糸と未処理の対照の一部を超音波洗浄器で 5 分間室温でベンゼン中にけん濁させた。分析の結果いかなる処理を受けても、実験誤差以内で、リンの損失は見られない。データは表 4、5 および 6 表に要約してある。

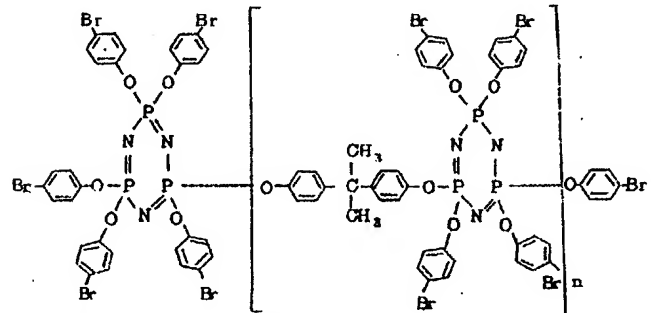
表 4 表

熱処理された糸のリン含有量			
オリゴマー添加量	3.8%	6.0%	9.5%
処 理	%P	%P	%P
な し	0.32	0.5	0.82
14.0℃/15 分	0.31	0.55	0.82
17.0℃/15 分	0.33	0.47	0.79
20.0℃/15 分	0.31	0.55	0.82

特開 昭52-153987 (10)

トラキスパラブロモフェノキシビスフェノール A とシクロトリホスファゼンとの共重合体を含む織り糸からつくった繊維における 14.3 秒と減る。炭の大きさと強さの減少も見られる。

上記の試験に加えてポリマーに分散している本発明のオリゴマーの組成物の着火遅延剤の有効性を測定するためにしみ出しに対する抵抗性を次のようにして求めた。試験には次の式のオリゴマーを用いた：



式中 n は平均 1.5 である。

オリゴマーを 3.8%、6.0% および 9.5% 含む糸

表 5 表

熱処理、模擬-染色した糸のリン含有量

オリゴマー添加量	3.8%	6.0%	9.5%
処 理	%P	%P	%P
加熱せず/染色	0.31	0.50	0.77
14.0℃/15 分/染色	0.45*	0.54	0.78
17.0℃/15 分/染色	0.32	0.51	0.86
20.0℃/15 分/染色	0.31	0.54	0.78

\*他の結果からの逸脱は説明できない。

表 6 表

ベンゼンで洗浄した糸のリン含有量

オリゴマー添加量	3.8%	6.0%	9.5%
処 理	%P	%P	%P
加熱せず/洗浄	0.32	0.52	0.77
14.0℃/15 分/洗浄	0.35	0.56	0.82
17.0℃/15 分/洗浄	0.32	0.54	0.79
20.0℃/15 分/洗浄	0.32	0.55	0.78

上記のデータから本発明のオリゴマーは、上記の糸が商業的に利用する際に会う処理を受けた

特許出願人      イー・アイ・デュ・ポン・ドウ・ヌムール・  
                         アンド・カンパニー

(外2名)